

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類 C03C 13/00	A1	(11) 国際公開番号 WO99/01393 (43) 国際公開日 1999年1月14日(14.01.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02818 (22) 国際出願日 1998年6月24日(24.06.98) (30) 優先権データ 特願平9/193384 1997年7月4日(04.07.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日東紡績株式会社(NITTO BOSEKI CO., LTD.)[JP/JP] 〒960-8161 福島県福島市郷野目字東1 Fukushima, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 森 政博(MORI, Masahiro)[JP/JP] 〒960-8161 福島県福島市郷野目字東12 Fukushima, (JP) (74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: GLASS COMPOSITION FOR FIBERS (54) 発明の名称 繊維用ガラス組成物 (57) Abstract A glass composition for fibers, containing SiO ₂ , B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , CaO, R ₂ O (wherein R is Na, K or Li) or F ₂ as indispensable components in relative amounts of 59 to 63 % by weight of SiO ₂ , 0.5 to 4 % by weight of B ₂ O ₃ , 11 to 16 % by weight of Al ₂ O ₃ , 20 to 26 % by weight of CaO+MgO, 0 to 4 % by weight of MgO, 0.2 to 1.5 % by weight of Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O (with the proviso that the relative amount of each of Na ₂ O, K ₂ O and Li ₂ O is in the range of 0 to 1 % by weight), and 0.05 to 1.0 % by weight of F ₂ . The composition is similar to a composition of E-glass and excellent in thermal resistance and spinnability.		

SiO₂、B₂O₃、Al₂O₃、CaO、R₂O (RはNa、K又はLi)、F₂を必須成分として含み、その割合がSiO₂ 59～63重量%、B₂O₃ 0.5～4重量%、Al₂O₃ 11～16重量%、CaO+MgO 20～26重量%、MgO 0～4重量%、Na₂O+K₂O+Li₂O 0.2～1.5重量% (ただし、Na₂O、K₂O及びLi₂Oの含有量は、それぞれ、0～1重量%の範囲内)、F₂ 0.05～1.0重量%である繊維用ガラス組成物。

本組成物は、Eガラスに類似した組成を有し、耐熱性、紡糸性に優れたガラス組成物である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	HR	クロアチア		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	US	米国
CC	中絶アフリカ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IN	インド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	JP	日本	NO	ノルウェー		
CN	中国	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KR	韓国	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	LC	セントルシア	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RU	ロシア		
DK	デンマーク			SD	スーダン		
EE	エストニア			SE	スウェーデン		
ES	スペイン			SG	シンガポール		

明 細 書

繊維用ガラス組成物

5 技術分野

本発明は、容易に繊維化することが可能で耐酸性の良好なガラス組成物に関するものである。

背景技術

- 10 現在市販されている積層板や樹脂の補強等に使用されるガラス繊維は下記組成のEガラスがその大半を占めている。

	含有成分	重量% (以後%は重量%を表す)
	SiO_2	52～56
	B_2O_3	5～10
15	Al_2O_3	12～16
	CaO	16～25
	MgO	0～6
	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0～2
	TiO_2	0～1.5
20	Fe_2O_3	0～0.8
	F_2	0～1

このEガラスから製造したガラス繊維は引張強度などの機械的特性、電気特性、耐水性等の物性が良く、また原料の熔融性、熔融ガラスの紡糸性に優れているため生産性が良いという物性的にも、経済的にも優れた組成である。

- 25 しかしながら、耐酸性が極めて低いという欠点を持っている。このため耐酸性を要する用途にはEガラスは用いられなかった。

発明の開示

本発明は、Eガラスより耐酸性に優れ、繊維化が容易なガラス繊維用組成を提供しようとするものである。

本発明者は、前記目的に合致する組成を種々検討した結果、次の組成を発明するに至った。

本発明を具体的に説明すれば、繊維化が容易な組成とするために紡糸温度を1300℃以下、液相温度を紡糸温度より55℃以上低くなるよう、しかも耐酸性が優れた組成となるよう複雑な条件を満たすよう検討され、その結果は以下のようであり本発明の組成を有するガラスの物性は従来のEガラスに比べて遜色がないものである。

本発明は SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 R_2O （RはNa、KまたはLi）、 F_2 を必須成分として含み、その割合が SiO_2 59～63重量%、 B_2O_3 0.5～4重量%、 Al_2O_3 11～16重量%、 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 20～26重量%、 MgO 0～4重量%、 Na_2O 0～1重量%、 K_2O 0～1重量%、 Li_2O 0～1重量%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ 0.2～1.5重量%、 F_2 0.05～1.0重量%である耐酸性に優れた繊維用ガラス組成物である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 R_2O （RはNa、KまたはLi）、 F_2 を必須成分として含み、その割合が SiO_2 59～63重量%（好ましくは59～62重量%）、 B_2O_3 0.5～4重量%（好ましくは1～4重量%、特に好ましくは1～2重量%）、 Al_2O_3 11～16重量%（好ましくは12～16重量%、特に好ましくは12～15重量%）、 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 20～26重量%（好ましくは20～25重量%、特に好ましくは22～25重量%）、 MgO 0～4重量%（特に好ましくは0.5～3重量%）、 Na_2O 0～1重量%（好ましくは0.1～1重量%、特に好ましくは0.1～0.5重量%）、 K_2O 0～1重量%（好ましくは0.1～1重量%、特に好ましく

は0.1～0.5重量%)、 Li_2O 0～1重量% (好ましくは0.1～1重量%、特に好ましくは0.1～0.5重量%)、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ 0.2～1.5重量% (特に好ましくは0.2～1.0重量%)、 F_2 0.05～1.0重量% (好ましくは0.1～1.0重量%、特に好ましくは0.1～0.6重量%)である耐酸性に優れた繊維用ガラス組成物である。

5 本発明の好ましい態様は SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 R_2O 、 F_2 を必須成分として含み、その割合が SiO_2 59～63%、 B_2O_3 1～4%、 Al_2O_3 12～16%、 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 20～25%、 MgO 0～4%、 Na_2O 0.1～1%、 K_2O 0.1～1%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0.2～1.5%、 F_2 0.1～1%である耐酸性に優れた繊維用ガラス組成物である。

この組成において、 SiO_2 が59%を下回ると耐酸性が十分でなく、63%を上回ると熔融温度が高くなると共に液相温度も高くなり、紡糸性が悪くなる。

B_2O_3 が0.5%を下回ると熔融温度が高くなり、4%を上回ると耐酸性が悪くなる。

15 Al_2O_3 は11%を下回ると液相温度が高く紡糸性が悪くなり、16%を上回ると耐水性はよくなるが熔融温度が高くなりすぎる。

$\text{CaO}+\text{MgO}$ は、20%を下回ると熔融温度が高くなりすぎ、26%を上回るとよい耐酸性が得られないと共に液相温度が高く紡糸性が悪くなる。

MgO は、4%を上回ると液相温度が高く紡糸性が悪くなる。

20 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ は、0.2%を下回ると熔融温度が高くなり、1.5%を上回ると耐水性、電気特性が悪くなるため最小限の配合量になるよう検討されている。

F_2 は、ガラスの熔融性を改良するものであるが、0.05%を下回ると効果が少なく、1%を上回っても効果の増加は少ない。

25 その他の成分として、原料不純物として通常必然的に混入する TiO_2 、 Fe_2O_3 、 SrO 等や、耐火物の浸蝕等から混入する ZrO_2 等がそれぞれ1%以下程度混入することがある。

しかしながら、その他の成分を除いた、本発明で特定されているガラス組成物

成分の合計量は、ガラス組成物全体の 99.0 重量%以上であることが好ましい。

本発明のガラス組成物を得るには、まず、上記成分組成となるよう、各種原料鉱石を混合する。

原料鉱石としては、けい砂、石灰石、ドロマイト、クレー、コレマナイト、蛍石、ソーダ灰などが使用できる。

この原料配合の段階で、紡糸の際の高温での熔融により揮発して減少する成分 (B_2O_3 、 F_2 など) については、本発明で特定されている量よりも、余分の量の原料鉱石を入れて原料を調合する。

そして、混合された原料を公知の方法で、本発明の組成を有するガラス繊維とする。

例えば、その原料をガラス熔融炉で熔融し、ブッシングと呼ばれる紡糸炉部分に流し、紡糸温度約 1,200℃～1,300℃で、底面のノズルから流れ出す熔融ガラスを急速に延伸し直径が 3～25 μm のガラス繊維 (本発明の繊維用ガラス組成物) を得る。

実施例

ガラス原料を熔融、直径 13 μm のガラス繊維を紡糸した。ガラス繊維の組成と試験結果を表 1 に示す。

表中の言葉の意味を以下に示す。

紡糸温度：粘度 1000 ポイズのときの熔融ガラスの温度。

液相温度：その温度以上ではガラス中に結晶が存在しない温度。

耐酸性%：ガラス繊維を、80℃の 10%硫酸中に 5 時間浸漬したときの重量減少率。

$$([浸漬前の重量 - 浸漬後の重量] / [浸漬前の重量]) \times 100 (\%)$$

実施例 1～4 は本発明のガラス組成であり、比較例 1 は従来の E ガラス繊維、比較例 2～5 は本発明の範囲外の組成、参考例は耐酸性ガラスの ECR ガラス繊維である。

比較例 1 の E ガラス繊維と本発明を比較すると耐酸性は大幅に改善されており、

また耐酸性の必要な用途に使用される E C R ガラス繊維と同等の耐酸性を有することがわかる。また各実施例のガラスの他の特性は E ガラスと同等乃至それ以上である。

比較例 1 - 5 は本発明の組成と類似の組成であるが、比較例 2 - 4 は、耐酸性はよいものの紡糸温度が高くなりすぎ、比較例 5 は耐酸性が不十分でありいずれも実用的ではない。

本発明のガラス組成物は、原料に特殊な成分を必要とせず、E ガラス組成の繊維と同様の成分からなっており、原料価格が安いにもかかわらず、高価な ZnO と TiO_2 を必須とした従来の耐酸性ガラス、E C R ガラス（参考例）と同等の性能と紡糸のしやすさを有していることがわかる。

WO 99/01393

PCT/JP98/02818

表 1

組成 wt %	實施例					比較例					參考例
	1	2	3	4		1	2	3	4	5	
SiO ₂	59.8	60.3	61.2	62.4		54.6	64.0	60.0	62.0	58.0	59.0
B ₂ O ₃	3.0	2.0	1.0	1.4		6.4	1.0	1.0	3.4	4.0	-
Al ₂ O ₃	13.0	13.0	14.0	12.0		14.3	13.0	16.5	14.0	14.0	12.0
CaO	22.0	22.0	20.0	19.0		22.3	19.0	20.0	19.0	22.0	21.6
MgO	0.5	1.0	2.0	3.5		0.8	1.2	0.7	0.0	0.4	2.7
TiO ₂	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	2.1
Na ₂ O	0.5	0.5	0.6	0.6		0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3
K ₂ O	0.2	0.2	0.1	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
Fe ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ZnO	-	-	-	-		-	-	-	-	-	2.0
F ₂	0.6	0.6	0.7	0.5		0.6	0.7	0.7	0.5	0.5	-
試驗結果											
紡糸溫度	1255	1261	1287	1278		1201	1332	1318	1319	1252	1250
液相溫度	1184	1180	1192	1215		1065	1284	1260	1259	1139	1160
耐酸性	0.8	0.6	0.4	0.4		28.7	0.4	0.7	0.5	8.9	0.6

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のガラス繊維は、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の量を必要最小限度の含有量に抑え、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 F_2 を必須成分として組合わせて耐酸性に優れ、しかも紡糸温度を 1300°C 以下、液相温度を紡糸温度より 55°C 以上低くすることに成功したので、耐酸性に優れたガラス繊維の生産が可能になった。

また、高価で入手に不安のある B_2O_3 を減少させたので原料価格も安くなるという経済的な効果もある。

請 求 の 範 囲

1. SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 R_2O (RはNa、KまたはLi)、 F_2 を必須成分として含み、その割合が SiO_2 59～63重量%、
5 B_2O_3 0.5～4重量%、 Al_2O_3 11～16重量%、 $\text{CaO}+\text{MgO}$ 20～26重量%、 MgO 0～4重量%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ 0.2～1.5重量% (ただし、 Na_2O 、 K_2O 及び Li_2O の含有量は、それぞれ、0～1重量%の範囲内)、 F_2 0.05～1.0重量%である繊維用ガラス組成物。
- 10 2. SiO_2 が59～63重量%、 B_2O_3 が1～4重量%、 Al_2O_3 が12～16重量%、 $\text{CaO}+\text{MgO}$ が20～25重量%、 MgO が0～4重量%、 Na_2O が0.1～1重量%、 K_2O が0.1～1重量%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ が0.2～1.5重量%、 F_2 が0.1～1重量%である繊維用ガラス組成物。
3. SiO_2 が59～62重量%である請求項1に記載の繊維用ガラス組成物。
- 15 4. B_2O_3 が1～2重量%である請求項1に記載の繊維用ガラス組成物。
5. Al_2O_3 が12～15重量%である請求項1に記載の繊維用ガラス組成物。
6. $\text{CaO}+\text{MgO}$ が22～25重量%である請求項1に記載の繊維用ガラス組成物。
- 20 7. MgO が0.5～3重量%である請求項1に記載の繊維用ガラス組成物。
8. $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ が0.2～1.0重量%である請求項1に記載の繊維用ガラス組成物。
9. F_2 が0.1～0.6重量%である請求項1に記載の繊維用ガラス組成物。

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/02818

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C03C13/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C03C13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 62-162649, A (日本板硝子株式会社) 18. 7月. 1987 (18. 07. 87) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP, 54-88918, A (ジョンズ・マンビイル・コーポレーション) 14. 7月. 1979 (14. 07. 79) 特許請求の範囲 & US, 4118239, A & DE, 2838876, A1 & FR, 2401880, A1	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 09. 98

国際調査報告の発送日

06.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田仁志

4G

9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3418

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁴ C03C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁴ C03C13/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-162649, A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 18 July, 1987 (18. 07. 87), Claims (Family: none)	1-9
A	JP, 54-88918, A (Johns-Manville Corp.), 14 July, 1979 (14. 07. 79), Claims & US, 4118239, A & DE, 2838876, A1 & FR, 2401880, A1	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 September, 1998 (22. 09. 98)Date of mailing of the international search report
6 October, 1998 (06. 10. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.